Ueber die Einwirkung

von

Chlorkohlensäureäthyläther

auf

Aldehyde zweiwerthige Alkohole und Phenole bei Gegenwart von Natriumamalgam.

INAUGURAL-DISSERTATION,

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei

hochlöblicher philosophischer Facultät zu Marburg

eingereicht

von

Moritz Wallach

aus Cassel.

Marburg.

1883.

Ueber die Einwirkung

von

Chlorkohlensäureäthyläther

auf

Aldehyde zweiwerthige Alkohole und Phenole bei Gegenwart von Natriumamalgam.

INAUGURAL-DISSERTATION,

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei

hochlöblicher philosophischer Facultät zu Marburg

eingereicht

von

Moritz Wallach

aus Cassel.

Marburg.

1883.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Eintheilung.

I. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Aldehyde, bei Gegenwart von Natriumamalgam.

II. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole.

III. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumverbindungen zweiwerthiger Phenole.

I.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Aldehyde bei Gegenwart von Natriumamalgam.

Es ist bekannt, dass aus Benzaldehyd durch Einwirkung von Natrium oder von Natriumamalgam eine Natriumverbindung entsteht, ohne dass bei dieser Reaction Wasserstoff frei wird.

Eine Reihe von Chemikern (Church [1], Alexeyeff [2], Claus [3], Olewinsky [4], Lippmann [5]) haben diese Reaction zu erklären, resp. aus der entstehenden Natriumverbindung durch geeignete Umsetzungen neue Verbindungen darzustellen versucht, doch waren ihre Bemühungen zum grossen Theile erfolglos.

Church [1] hielt die entstehende Natriumverbindung, der er die Zusammensetzung $C_{14}\ H_6\ O_2\ Na$ (alte Atomgewichte) zuschrieb, für ein Gemenge von Benzolnatrium und Natriumbenzylat:

$$2\,(C_{14}\,H_6\,O_2\,Na) = \left.\begin{matrix} C_{14}\,H_7 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_{14}\,H_5\,O_2 \\ Na \end{matrix}\right\}$$

Wie wir später sehen werden, ist die Formel Church's zu verdoppeln und die Verbindung als Iso- oder Hydrobenzoinnatrium $\begin{matrix} C_6\,H_5\,CH\,O\,Na \\ | \\ C_6\,H_5\,CH\,O\,Na \end{matrix}$ aufzufassen.

Trotz der vielfachen Misserfolge, welche den Chemikern begegneten, die jene aus Benzaldehyd hervorgehende Natriumverbindung näher charakterisiren wollten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. von Meyer in Leipzig es doch von Neuem unternommen, zu untersuchen, ob sich aus der von Church als Benzoylnatrium bezeichneten Verbindung durch geeignete Umsetzungen nicht Benzoylverbindungen erhalten liessen.

Die mit Bromäthyl und Natriumamalgam angestellten Versuche gaben kein bestimmtes Resultat, während Chlor-

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. **128**. 295.
[2]) Daselbst **129**. 347.
[3]) Daselbst **137**. 92.
[4]) Ztschrft. Chem. Pharm. **1861**. 625.
[5]) Journ. f. pract. Chem. **91**. 43.

kohlensäureäther und Natriumamalgam, die sich mit Benzaldehyd unter Entbindung von Wasserstoff zu Benzoylcarbonsäureäther umsetzen sollten, eine wohlcharakterisirte Verbindung lieferten, welche sich als der Kohlensäureäther des Isohydrobenzoins erwies; eine Reaction, über die ich bereits eine kleine Notiz veröffentlicht habe.[1]) Im Laboratorium des Herrn Prof. Zincke habe ich dann diese Versuche fortgesetzt und zunächst constatirt, dass die Erklärung der Bildung von Isohydrobenzoincarbonat aus Benzaldehyd, die ich damals aufgestellt hatte, richtig ist. Es entsteht zunächst aus dem Benzaldehyd Isohydrobenzoin, dieses wird durch den Einfluss des Natriumamalgams in Isohydrobenzoinnatrium umgewandelt, welches sich dann mit Chlorkohlensäureäther zu einem complexen Aether umsetzt. Aus diesem entsteht durch Austritt von Aethylcarbonat, resp. Kohlendioxyd und Aethyläther Isohydrobenzoincarbonat.

Die analogen Versuche, die mit Cumin- und Anisaldehyd angestellt wurden, ergaben ebenfalls die Bildung der betreffenden zweiwerthigen Alkohole.

Es schien also in dem Natriumamalgam, bei Anwendung von absolutem Aether oder trocknem Benzol als Lösungsmittel, ein gutes Material gegeben zu sein, um Natriumverbindungen mehrwerthiger Alkohole zu erhalten, die nach den gewöhnlicheu Darstellungsweisen dieser Verbindungen nicht zugänglich sind, und so habe ich meine Versuche noch auf eine Reihe zweiwerthiger Alkohole ausgedehnt, um aus deren Natriumverbindungen durch Umsetzung mit Aethylchlorocarbonat die Kohlensäureäther dieser Verbindungen zu erhalten.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich auch die Natriumverbindungen zweiwerthiger Phenole in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, und die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther, welche verschiedene Chemiker bereits versucht haben, einem nochmaligen Studium unterworfen.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen fasse ich hier kurz zusammen.

Aldehyde geben bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die absolut-ätherische Lösung derselben, durch Zusammen-

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. N. F. **25**, 262.

tritt von zwei Molekülen des betreffenden Aldehyds und Aufnahme von Wasserstoff, zweiwerthige Alkohole.

Wenn diese Alkohole durch das vorhandene Natriumamalgam in die resp. Natriumverbindungen übergeführt werden, so setzen diese sich mit Chlorkohlensäureäther jedenfalls in der Weise um, dass zuerst Aether von der Form

$$\begin{matrix} \text{II} \\ \text{R} \end{matrix} \begin{matrix} -\text{OCOOC}_2\text{H}_5 \\ -\text{OCOOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$$

entstehen.

Aus diesen gehen durch Spaltungen andere Aether hervor.

So wird bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf Benzaldehyd Kohlendioxyd frei, und es erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass der als Product der Reaction schliesslich auftretende Aether

$$\begin{matrix} \text{II} \\ \text{R} \end{matrix} \begin{matrix} -\text{O} \\ -\text{O} \end{matrix} > \text{CO}$$

aus dem oben genannten durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und Aethyläther hervorgeht.

Bei Cumin- und Anisaldehyd, die nicht so leicht wie Benzaldehyd in die betreffenden zweiwerthigen Alkohole übergeführt werden können, geht die Reaction kaum über die Bildung dieser Alkohole hinaus.

Die Kohlensäureäther dieser Alkohole entstehen nur in geringen Mengen, die wohl nachweisbar waren, die aber nicht isolirt werden konnten.

Werden Hydro- und Isohydrobenzoin durch Anwendung von Natriumamalgam in ihre Natriumverbindungen umgewandelt und diese dann mit Aethylchlorocarbonat zusammengebracht, so erhält man auch Aether von der Formel

$$\begin{matrix} \text{II} \\ \text{R} \end{matrix} \begin{matrix} -\text{O} \\ -\text{O} \end{matrix} > \text{CO}.$$

Ebenso liefert Brenzcatechinnatrium mit Chlorkohlensäureäther das Carbonat

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} -\text{O} \\ -\text{O} \end{matrix} > \text{CO}.$$

Dagegen entstehen aus Styrolenalkohol, Aethylenalkohol, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Aether von der Formel

$$\begin{matrix} \text{II} \\ \text{R} \end{matrix} \begin{matrix} -\text{OCOOC}_2\text{H}_5 \\ -\text{OCOOC}_2\text{H}_5. \end{matrix}$$

Diese zeigen bei andauerndem Erhitzen ein verschiedenes Verhalten. Ein Theil dieser Aether spaltet nämlich Aethyl-

carbonat ab, während bei den übrigen eine complicirtere Spaltung eintritt, und als Producte der Zersetzung Aethyläther entstehen.

An den betreffenden Stellen wird das diesbezügliche Verhalten der einzelnen Aether mitgetheilt werden.

Bei einem Versuch, aus Acetaldehyd in gleicher Weise wie aus Benzaldehyd den resp. Kohlensäureäther darzustellen, konnte ich die Substanz nicht frei von beigemengten Condensationsproducten erhalten, so dass ich in diesem Falle es unentschieden lassen muss, ob ein Aether

$$\overset{II}{R}\begin{matrix}-OCOOC_2H_5\\-OCOOC_2H_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \overset{II}{R}\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CO$$

vorlag.

Ich gehe nun zur Mittheilung meiner Versuche über und halte es des besseren Verständnisses wegen für angemessen, in Kürze meine in der vorerwähnten Notiz mitgetheilten Resultate, durch später gemachte Beobachtungen vervollständigt, zu wiederholen.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumamalgam.

In absolut-ätherische Lösung äquivalenter Mengen von Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther wurde Natriumamalgam nach und nach im Ueberschusse eingetragen. Wegen der sofort eintretenden Reaction verbindet man den Kolben mit einem Rückflusskühler.

Wenn alles Amalgam eingetragen ist, erhält man die Masse mehrere Stunden lang im Sieden und bringt sie dann noch heiss auf ein Absaugfilter. Man gewinnt alsdann aus der ätherischen Flüssigkeit durch Eindampfen derselben, sowie aus dem auf dem Filter gebliebenen Chlornatrium durch Extrahiren mit absolutem Alkohol und nachheriges Abdampfen desselben, neben einem gelbrothem Oel, Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 110° schmelzen.

Alkohol und Aether nehmen die so gewonnene Substanz in der Kälte nur wenig, leicht aber in der Wärme auf.

Benzol löst sie schon in der Kälte leicht, Schwefelkohlenstoff löst sie nicht.

Aus Alkohol krystallisirt das Product in farblosen monoklinen Täfelchen, aus ätherischen Lösungen scheiden sich beim langsamen Verdunsten grosse vielflächige Krystalle ab, die einen lebhaften Glanz besitzen.

In kaltem Wasser sind die Krystalle unlöslich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser werden sie verseift, und das Product der Verseifung krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung in schönen Nadeln aus.

Die Analysen führten zu folgenden Daten:

1) 0,3579 gr. Substanz gaben 0,9849 gr. CO_2 und 0,1659 gr. H_2O.
2) 0,3322 gr. Substanz gaben 0,9137 gr. CO_2 und 0,1544 gr. H_2O.
3) 0,3634 gr. Substanz gaben 0,9992 gr. CO_2 und 0,1656 gr. H_2O.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{15}H_{12}O_3$	1.	2.	3.
C. = 75%	75,05%	75,01%	74,98%.
H = 5%	5,15%	5,16%	5,06%.

Mit alkoholischem Kali gekocht, zerlegt sich die Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ unter Abscheidung von Kaliumcarbonat. Aus dem Filtrat dieses Niederschlags scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure Flocken aus. Die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit giebt an Aether wenig krystallinische Substanz und eine geringe Menge eines Oeles ab.

Säuert man dagegen die vom ausgeschiedenen Kaliumcarbonat getrennte Flüssigkeit mit conc. Salzsäure an, nimmt das entstehende Chlorkalium durch Filtriren fort, kocht nach dem Verdünnen des Filtrats mit Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, den Alkohol möglichst fort, so scheiden sich nach dem Erkalten aus der filtrirten Flüssigkeit schöne Krystallnadeln ab.

Diese, sowie die vorher erwähnten Flocken, schmelzen bei 119° und geben, mit Chromsäure oxydirt, den deutlichen Geruch nach Bittermandelöl.

In kalter conc. Salpetersäure lösen sich die durch das Verseifen erhaltenen Krystalle unter Abscheidung einer geringen Menge Oeles auf, während aus der salpetersauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser Flocken von Benzoin ausgeschieden werden.

Die durch Verseifen der bei 110° schmelzenden Verbindung erhaltenen Krystalle und Flocken haben also alle Eigenschaften des Isohydrobenzoins, die bei 110° schmelzende Substanz ist als Kohlensäureäther des Isohydrobenzoins

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH\,O \\ | \\ C_6H_5\,CH\,O \end{matrix} > CO$$

aufzufassen.

Die Menge des durch Zerlegen desselben mit alkohol. Kali erhaltenen Kaliumcarbonats entspricht genau der aus folgender Gleichung berechneten:

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CHO \\ | \\ C_6H_5\,CHO \end{matrix} > CO + 2\,KOH = \begin{matrix} C_6H_5\,CHOH \\ | \\ C_6H_5\,CHOH \end{matrix} + CO < \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$$

Um die Entstehung des Isohydrobenzoincarbonats zu erklären, kann man sich vorstellen, dass zunächst das aus zwei Molekülen Benzaldehyd durch Aufnahme von 2 Atomen Natrium hervorgehende Isohydrobenzoinnatrium

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CHO\,Na \\ | \\ C_6H_5\,CHO\,Na \end{matrix}$$

sich mit dem Chlorkohlensäureäther in Chlornatrium und einen complexen Aether in folgender Weise umsetzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CHO\,Na \\ | \\ C_6H_5\,CHO\,Na \end{matrix} + 2\,Cl\,COO\,C_2H_5 = 2\,Na\,Cl + \begin{matrix} C_6H_5\,CHO.\,COO\,C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5\,CHO.\,COO\,C_2H_5. \end{matrix}$$

Dieser hypothetische Aether geht durch Abspaltung der Elemente von Aethylcarbonat, resp. Kohlendioxyd und Aethyläther in Isohydrobenzoincarbonat über.

Da während der Reaction, wie schon erwähnt, in der That Kohlensäureanhydrid auftritt, so ist die Zersetzung im letzteren Sinne wahrscheinlich:

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CHO\,COO\,C_2H_5 \\ | \\ C_6H_5\,CHO\,COO\,C_2H_5 \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + \begin{matrix} C_6H_5\,CHO \\ | \\ C_6H_5\,CHO \end{matrix} > CO.$$

Die oben erwähnten öligen Nebenproducte habe ich durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und dieselben als Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ erkannt.

Ein Versuch, an Stelle von Natriumamalgam bei dieser Darstellung des Isohydrobenzoincarbonats metallisches Natrium zur Anwendung zu bringen, gab kein Resultat.

Das Natrium überzieht sich alsbald mit einer halbfesten Kruste, die einer weiteren Antheilnahme desselben an der Reaction entgegenwirkt.

Es dürfte auffallend erscheinen, dass bei dieser Reaction aus Benzaldehyd nur Isohydrobenzoincarbonat entsteht, während sonst dem aus Benzaldehyd dargestellten Isohydrobenzoin immer noch Hydrobenzoin beigemengt ist.

Wie wir später sehen werden, entsteht aber der Kohlensäureäther des Hydrobenzoins viel schwerer als die gleiche Isoverbindung und darin dürfte der Grund dieser Erscheinung liegen.[1])

Das Isohydrobenzoincarbonat ist ziemlich beständig. Versuche, es zur weiteren Identificirung in andere Isohydrobenzoinverbindungen überzuführen, ergaben nur zum Theil brauchbare Resultate.

So wirkt Essigsäureanhydrid auf den Kohlensäureäther des Isohydrobenzoins nicht ein, während er durch Phosphorpentachlorid in Stilbendichlorid verwandelt wird.

Um das Isohydrobenzoincarbonat durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHCl \\ | \\ C_6H_5CHCl \end{array}$$

überzuführen, wurde der Kohlensäureäther einige Zeit mit Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, das Ganze dann mit Wasser übergossen, um entstandene Phosphorsäure und Phosphoroxychlorid zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Antheil gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol Nadeln, die bei 185 bis 186° schmolzen, also dem von Breuer und Zincke[2]) beschriebenen Isohydrobenzoinchlorid zu entsprechen schienen.

Es schied sich ausserdem beim Verdunsten des Alkohols ein Oel ab, das vielleicht mit dem von Zincke erhaltenen

---

[1]) Anmerkung. Paal beschreibt in den Berl. Ber. XV. 1818 und XVI. 636 einen Versuch, bei welchem er Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub erhitzte und dabei nur den Essigäther des Hydrobenzoins erhielt.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther unter denselben Umständen Hydrobenzoincarbonat liefern würden. Bei einem in kleinem Maassstabe angestellten Versuche brachte ich das Product der Reaction gleich zur Verseifung und gewahrte dann unter dem Mikroskop neben den kleinen rhombischen Täfelchen, die dem Hydrobenzoin eigen sind, die charakteristischen Nadeln des Isohydrobenzoins.

Näher auf diesen Versuch einzugehen, habe ich nicht für nöthig erachtet.

[2]) Annal. Chem. Pharm. **198**. 180.

zweiten Chlorid identisch war, dasselbe konnte aber nicht in reinem Zustande erhalten werden.

Der Versuch, die Acetylverbindung des Isohydrobenzoins, die Forst und Zincke [1]) beschrieben haben, durch Erhitzen des Isohydrobenzoincarbonats mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 130—140° zu erhalten, gab ein negatives Resultat, das Carbonat blieb unverändert.

Interessant schien es mir, zu erfahren, ob aus Stilbenbromid durch Behandeln mit Silbercarbonat der eben beschriebene Kohlensäureäther des Isohydrobenzoins entstehen oder ob vielleicht dabei das aus Benzaldehyd nicht entstandene Hydrobenzoincarbonat sich bilden würde.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich die folgenden beiden Versuche angestellt.

Stilbenbromid und Silbercarbonat wurden, in Toluol suspendirt, längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es entstand neben braunen harzigen Producten nur Stilben.

Es lag die Annahme nahe, dass bei der Temperatur des siedenden Toluols aus dem Silbercarbonat Kohlendioxyd sich abgespalten habe und in Folge dessen die gewünschte Umsetzung nicht vor sich gegangen sei.

Deshalb wurden bei einem zweiten Versuche die beiden Substanzen in absolutem Alkohol suspendirt und dafür Sorge getragen, dass die Temperatur desselben 60° nicht überstieg.

Es entstand Stilben und ein Oel, dem kleine Mengen eines organischen Bromids beigemengt waren. Dieselben wurden durch Kochen mit alkohol. Kali fortgenommen, das Oel aus der angesäuerten Flüssigkeit durch Aether extrahirt, und nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels über Schwefelsäure stehen gelassen.

Selbst nach monatelangem Stehen zeigte sich keine Spur von Krystallisation.

Es konnte durch Entziehung von Bromwasserstoff aus dem Stilbenbromid Tolan $C_6 H_5 C \equiv C C_6 H_5$ entstanden sein, und von dieser Annahme geleitet, glaubte ich das Oel durch Hineinlegen einiger Körnchen von Tolan zum Krystallisiren bringen zu können. Allein die Masse blieb flüssig, und da eine Reinigung behufs Analysirung des Oeles wegen der

[1]) Daselbst **182**. 282.

geringen Menge desselben nicht möglich war, so kann ich über seine Natur keine Aufklärung geben.

Jedenfalls gelingt es nicht, auf diesem Wege zu einem der beiden Carbonate zu gelangen.

Man musste annehmen, dass andere Aldehyde in gleicher Weise wie Benzaldehyd durch den Einfluss von Natriumamalgam in Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole sich würden überführen lassen, und dass diese mit Aethylchlorocarbonat in entsprechender Weise sich umsetzen würden. Aus der Benzolreihe wählte ich Cumin- und Anisaldehyd, aus der Methanreihe Acetaldehyd, um durch Versuche mit diesen die aufgeworfene Frage zur Entscheidung zu bringen.

Versuch zur Darstellung von Hydrocuminoincarbonat.

Bei einem ersten Versuch, der die Darstellung von Hydrocuminoincarbonat aus Cuminol mit Hülfe von Chlorkohlensäureäther bei Gegenwart von Natriumamalgam bezweckte, wurde das Cuminol ganz in derselben Weise behandelt, wie dies bei der Beschreibung der Darstellung von Isohydrobenzoincarbonat aus Benzaldehyd angegeben ist.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Aethylchlorocarbonat zu der absolut-ätherischen Lösung von Cuminaldehyd, in welche die nöthige Menge von Amalgam schon eingetragen war, unter Erwärmen tropfenweise zufliessen gelassen.

In beiden Fällen entstand neben einer grossen Menge Oeles, das aus Cuminaldehyd und Cuminalkohol bestand, eine kleine Quantität von Krystallen, die nach dem Befreien von anhängendem Oel, aus Alkokol krystallisirt, in farblosen Prismen sich ausschieden.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 134—135°.

Die Analysen, der aus den beiden Darstellungen erhaltenen Krystalle lieferten folgende Zahlen:

1) 0,1569 gr. Substanz gaben 0,4610 gr. CO_2 und 0,1302 gr. H_2O.
2) 0,1015 gr. Substanz gaben 0,2923 gr. CO_2 und 0,0826 gr. H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_6H_4(C_3H_7)CH\,OH$		
$C_6H_4(C_3H_7)CH\,OH$	1.	2.
C = 80,53%	80,13%	78,54%
H = 8,72%	9,22%	9,04%

Die Krystalle entsprechen also dem von Raab[1]) durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cuminol dargestellten Hydrocuminoin.

Die an den Wänden des Becherglases sich absetzenden Krystallmassen gaben zwar beim Behandeln mit alkohol. Kali einen geringen Niederschlag von Kaliumcarbonat, was auf die Existenz einer kleinen Menge des Hydrocuminoincarbonats hinweist, es gelang mir aber nicht, diese zu isoliren.

Versuch zur Darstellung von Hydranisoincarbonat.

Anisaldehyd, der mir in grösserer Menge als Cuminol zu Gebote stand, wurde verschiedenartiger Behandlung unterworfen, um den Kohlensäureäther des Hydranisoins[2]) zu erhalten.

Anisaldehyd, in gleicher Weise mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther behandelt, wie die vorher genannten Aldehyde, lieferte eine geringe Menge von Krystallnadeln, die bei 152° schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1300 gr. Substanz gaben 0.2977 gr. CO_2 und 0,0737 gr. H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_4(O\,CH_3)CH\,OH$	
$C_6H_4(O.CH_3)CH\,OH$	
C = 70,07%	62,45%
H = 6,57%	6,29%

---

[1]) Berl. Ber. X. 55.

[2]) Ich gebrauche hier der Kürze halber immer den Namen Hydranisoin, da seit den Untersuchungen Rossels über die vom Anisaldehyd sich ableitenden zweiwerthigen Alkohole nicht mehr gearbeitet und nicht dargethan worden ist, welcher dieser beiden Alkohole dem Hydro- resp. Isohydrobenzoin entspricht. Die Neubearbeitung dieser Körperclasse, analog der Bearbeitung der Stilbenalkohole durch Breuer, Forst & Zincke, wäre sehr wünschenswerth.

Für Hydranisoincarbonat

$$\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3)CHO \\ | \\ C_6H_4(OCH_3)CHO \end{matrix} > CO$$

ist die procentische Zusammensetzung berechnet: C = 68,00% H = 5,33%.

Leider war die Menge des erhaltenen Products zu geringe, um durch eine zweite Analyse besser stimmende Zahlen für Kohlenstoff zu erhalten. Diese Analyse war nämlich durch Verbrennen der Substanz im Schiffchen im Sauerstoffstrom vorgenommen worden, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in einer unvollkommenen Verbrennung das fehlerhafte Resultat der Analyse seinen Grund hat. Jedenfalls deutet die für H gefundene Zahl darauf hin, dass Hydranisoin vorliegt, wenngleich der Schmelzpunkt 152° mit dem von Rossel[1]) angegebenen 168° nicht übereinstimmt.

Ich habe dann versucht, den Anisaldehyd nach der Vorschrift von Bössler[2]) in Anisoin umzuwandeln. Dieses sollte in Hydranisoin übergeführt und daraus das Carbonat, nach der Art und Weise wie sie später beim Hydro- resp. Isohydrobenzoin angegeben werden wird, dargestellt werden.

Mein Anisaldehyd gab aber so schlechte Ausbeute an Anisoin (bekanntlich giebt die Benzoinreaction auch bei verschiedenen Benzaldehyden verschieden gute Resultate), dass ich diesen Weg der Darstellung bald wieder verliess.

Zuletzt behandelte ich 30 gr. Anisaldehyd, in Mengen von je 10 gr. in absolut-ätherischer Lösung längere Zeit mit feingepulvertem 4prozentigen Natriumamalgam. Die Masse ging dabei von gelb durch braun in schwärzlich grün über. Alsdann wurde jede Portion mit einem Ueberschuss von Chlorkohlensäureäther versetzt und mehrere Tage lang auf ungefähr 50° erwärmt.

Die dunkle Farbe verschwand alsbald, Chlornatrium schied sich aus und Kohlendioxyd entwich. Dann wurden Aether und unverändert gebliebenes Aethylchlorocarbonat abdestillirt, die Salze und das noch unverbraucht gebliebene Amalgam durch Wasser fortgenommen und das in Wasser Unlösliche durch Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren

1) Annal. Chem. Pharm. **151.** 36.
2) Berl. Ber. **XIV.** 326.

des Aethers bleibt ein Oel zurück, das starke Fluorescenz zeigt, im auffallenden Licht ist es smaragdgrün, im durchfallenden dunkelroth.

Um noch beigemengten Anisaldehyd zu entfernen, wurde das Oel mit saurem schwefeligsaurem Natron behandelt, doch wurden auf diese Weise nur ganz unbedeutende Quantitäten des Aldehyds entzogen. Zur Entfernung des letzten Antheiles von Aethylchlorocarbonat und Wasser wurde das Oel bei 100° unter vermindertem Druck durch hindurchstreichenden Wasserstoff getrocknet. Als es dann stehen gelassen wurde, erfolgte Ausscheidung von Krystallen, doch blieb noch eine grosse Menge des Products flüssig.

Die gesammte Masse, Oel und Krystalle, wurde der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, bis das Uebergehende anfing fest zu werden.

Der Rückstand blieb dickflüssig und enthielt eine grosse Menge Harz beigemengt, das sich in heissem Alkohol löste, beim Erkalten aber wieder ausfiel. Nachdem auf diesem Wege das Harz von den in Alkohol löslichen Theilen getrennt war, wurde die filtrirte alkoholische Lösung nach und nach mit Wasser versetzt, wodurch ich die öligen Producte auszuscheiden gedachte. Als keine Oeltropfen beim Zusetzen von Wasser mehr ausfielen, wurde die wässerig-alkoholische Lösung eingedampft, wobei Krystalle sich ausschieden. Diese erweisen sich als Hydranisoin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170 — 172°, bei welcher Temperatur nach den Angaben von Samosadsky[1]) das Hydranisonin schmilzt, während Rossel[2]) 168° als Schmelzpunkt angiebt.

Die durch Auscheidung mittelst Wasser erhaltenen öligen Producte wurden destillirt; es ging eine feste Masse über, die hauptsächlich aus Anissäure bestand. Von Hydranisoincarbonat wurde nichts erhalten.

Da die Bildung des Hydranisoins bei weitem schwerer erfolgt, als die der analogen Verbindung aus Benzaldehyd, so war die Menge des erhaltenen Hydranisoins sehr gering. Ob nun überhaupt ein Kohlensäureäther des Hydranisoins entstanden war, und dieser vielleicht bei der Destillation unter Rückbildung von Hydranisoins sich zersetzt hatte, oder ob die

[1]) Zeitschrift. f. Chem. **1867**. 678. **1868**. 643.

[2]) Annal. Chem. Pharm. **151**. 36.

Reaction nur bis zur Bildung des Alkohols ging, das muss ich dahin gestellt sein lassen.

Obgleich die beiden Versuche, welche dahin zielten, aus Cumin- und Anisaldehyd die Kohlensäureäther der resp. zweiwerthigen Alkohole zu erhalten, ein negatives Resultat gaben, so ging aus ihnen doch mit Sicherheit hervor, dass als intermediäre Producte bei der Reaction die zweiwerthigen Alkohole auftreten.

Dadurch wurde jene schon früher von mir gemachte Annahme, die ich bei der Erklärung der Bildung von Isohydrobenzoincarbonat aus Benzaldehyd zu Grunde gelegt hatte, vollständig bewiesen.

Einwirkung von Chorkohlensäureäther auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Natriumamalgam.

Um zu untersuchen, ob auch Aldehyde der Methanreihe mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam unter Bildung der Kohlensäureäther zweiwerthiger Alkohole reagiren würden, stellte ich einige dahingehende Versuche mit Acetaldehyd an.

30 gr. Acetaldehyd wurde in Mengen von je 10 gr. in absolut ätherischer Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht. Unter Ausscheidung einer festen Masse trat heftige Reaction ein, so dass trotz Kühlung ein Theil des Aldehyds entwich.

Nachdem die Reaction aufgehört hatte, wurde zu jeder der drei Portionen die nöthige Menge Aethylchlorocarbonat zugesetzt. Es erfolgt heftige Einwirkung, die dann durch anhaltendes Erwärmen auf ungefähr 50° möglichst zu Ende geführt wird.

Bei diesem Versuch wurde in gleicher Weise wie bei den diesbezüglichen Untersuchungen mit Benz- und Anisaldehyd das Fortgehen von Kohlendioxyd beobachtet. Dass dieses nicht durch den Einfluss des Natriumamalgams auf Chlorkohlensäureäther allein entstehen konnte, wurde durch einen dahingehehenden Versuch direct dargethan.

Nach genügend langer Einwirkung wird das Product mit Wasser versetzt, um die Salze zu entfernen, die Aetherschicht wird abgehoben, getrocknet und der Aether abdestillirt.

Um die letzten Antheile von Aethylchlorocarbonat zu entfernen, wurde durch das ölige Product, das im Wasserbade auf 100° erwärmt wurde, im Vacuum Wasserstoff geleitet.

Dabei destillirt ein Oel in die Vorlage über, das bei gewöhnlichem Druck der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Es erwies sich als ein Gemenge von Aethylchlorocarbonat und Aethylcarbonat.

Die Fraction, die zwischen 125—130° überging, wurde analysirt, um die Identität mit Kohlensäurediäthyläther festzustellen.

0, 1972 gr. Substanz gaben 0,3325 gr. CO_2 und 0,1434 gr. H_2O.

Berechnet für $CO<^{O\,C_2H_5}_{O\,C_2H_5}$	Gefunden
C = 50,84%	45,98%
H = 8,47%	8,07%

Das zurückgebliebene Oel wurde zuerst im Vacuum destillirt, wobei es zwischen 200—240° überging. Bei einer Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck ging das Oel zwischen 220—280° über, wobei das Thermometer fortwährend langsam stieg, ohne an einem Punkt der Scala festzustehen.

Eine Fraction, die zwischen 250—260° siedete, wurde analysirt:

0,4900 gr. Substanz gaben 1,0126 gr. CO_2 und 0,3733 gr. H_2O

Gefunden C = 56,35%
H = 8,46%

Es musste angenommen werden, dass auch hier zuerst ein zweiwerthiger Alkohol $\begin{matrix} CH_3\,CH\,OH \\ | \\ CH_3\,CH\,OH \end{matrix}$ sich bilden und dass die Natriumverbindung dieses γ Butylenglycols mit Chlorkohlensäureäther zu einer Verbindung $\begin{matrix} CH_3\,CH.O\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3CHO.C\,OOC_2H_5 \end{matrix}$ sich umsetzen würde. Aus dieser konnte durch Abspaltung von $CO<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ resp. CO_2 und $^{C_2H_5}_{C_2H_5}>O$ ein Carbonat $\begin{matrix} CH_3\,CHO \\ | \\ CH_3\,CHO \end{matrix}>CO$ entstehen, oder es konnte eine Spaltung in einer Weise stattfinden, wie wir sie später bei den von den Phenolen sich ableitenden Aethern kennen lernen werden, wo als Producte der Spaltung Aethyläther der Dioxybenzole erhalten werden.

Die Verbindungen, die sich also voraussetzen lassen, haben die folgenden procentischen Zusammensetzungen:

Berechnet für	C.	H
$CH_3CHOCOOC_2H_5$ / $CH_3CHOCOOC_2H_5$	51,28%	7,69%
CH_3CHO / CH_3CHO $>CO$	51,72%	6,89%
$CH_3CHOC_2H_5$ / $CH_3CHOC_2H_5$	65,75%	12,32%
CH_3CHOH / $CH_3CHOC_2H_5$	61,01%	11,86%

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen liessen es als möglich erscheinen, dass einer der Aether $\begin{matrix}CH_3CHOCOOC_2H_5\\ |\\ CH_3CHOCOOC_2H_5\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_3CHO\\ |\\ CH_3CHO\end{matrix}>CO$ vorlag, dem die durch anderweitige Spaltung erzeugten Aethyläther, beigemengt wären.

Um diese möglicherweise eingetretene Spaltung ganz zu bewerkstelligen, wurde die Gesammtmenge des erhaltenen Oeles längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es trat aber dadurch keine weitere Veränderung der Substanz ein. Es konnte nun aber vielleicht auch eine Condensation des Acetaldehyds durch das Amalgam stattgefunden haben, und das Vorhandensein solcher Condensationsproducte mochte Veranlassung sein, dass die bei der Analyse gefundenen Zahlen zu hoch ausfielen.

Das Oel gab beim Kochen mit alkohol. Kali einen Niederschlag von Kaliumcarbonat.

Man könnte daran denken, aus dem Gewicht des beim Verseifen einer gewogenen Menge des Oeles erhaltenen Kaliumcarbonats einen Schluss ziehen zu können, ob der Dikohlensäureäther oder das Carbonat des γ Butylenglycols in dem Gemenge vorwalte. Ein Blick auf die Formeln zeigt uns aber das Folgende:

$\begin{matrix}CH_3CHOCOOC_2H_5\\ |\\ CH_3CHOCOOC_2H_5\end{matrix}$ oder $C_{10}H_{18}O_6$ liefert beim Verseifen $2K_2CO_3$

$\begin{matrix}CH_3CHO\\ |\\ CH_3CHO\end{matrix}>CO$ oder $C_5H_8O_3$ aber K_2CO_3

Beide Aether liefern also nahezu die gleiche Menge Kaliumcarbonat, es ist daher auf diese Weise nicht möglich, eine Entscheidung zu treffen über das Vorwalten des einen

oder des anderen, und da auch eine Reinigung des Oeles durch fractionirte Destillation nicht erzielt werden konnte, so war es nicht möglich, die Natur des erhaltenen Products genau festzustellen.

Weitere Reactionen mit Aldehyden und Chlorkohlensäureäther habe ich nicht vorgenommen, daher wende ich mich jetzt dem zweiten Theile meiner Arbeit zu, welcher die Entstehung der Kohlensäureäther zweiwerthiger Alkohole, von diesen direct ausgehend, behandeln soll.

II.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole.

Die Ausbeuten an Isohydrobenzoincarbonat aus Benzaldehyd waren gering gewesen. Deshalb veranlasste mich Herr Prof. Zincke, zu versuchen, ob ich vom Isohydrobenzoin ausgehend nicht zu besseren Resultaten gelangen würde. Durch Behandeln von Isohydrobenzoin in absolut-ätherischer Lösung mit Natriumamalgam und nachheriges Umsetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Chlorkohlensäureäther wurden so gute Ausbeuten an Isohydrobenzoincarbonat erhalten, dass ich dadurch veranlasst wurde, die gleichen Versuche mit anderen zweiwerthigen Alkoholen anzustellen.

Die Anwendung von Natriumamalgam erwies sich zur Darstellung der Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole als so geeignetes Mittel, dass diese Darstellungsweise für alle Alkohole wird angewendet werden können, die in Aether, Benzol oder einer anderen, gegen Natriumamalgam indifferenten Flüssigkeit, löslich sind und deren Natriumverbindungen nach den gewöhnlichen Methoden nicht erhalten werden können.

Beim Hinzubringen von Chlorkohlensäureäther zu den Alkoholaten verläuft die Reaction dann ohne Zweifel in der Art, dass die Verbindungen

$$\begin{matrix} \text{II} \\ \text{R} \end{matrix} \begin{matrix} -\text{O Na} \\ -\text{O Na} \end{matrix}$$

sich zuerst mit zwei Molecülen Aethylchlorocarbonat zu dem complexen Aether

$$\overset{II}{R}\begin{matrix}-O\,COOC_2H_5\\-O\,COOC_2H_5\end{matrix}$$

umsetzen, der aus einem der Alkohole auch erhalten wurde. Die aus den anderen Alkoholen erhaltenen Aether

$\overset{II}{R}\left|\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\right.>CO$ gehen jedenfalls aus $\overset{II}{R}\begin{matrix}-O\,COOC_2H_5\\-O\,COOC_2H_5\end{matrix}$

durch Abspaltung von

$$CO<\begin{matrix}O\,C_2H_5\\O\,C_2H_5\end{matrix}\text{ resp. }CO_2\text{ und }\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>O$$

hervor.

Bei dem mit Styrolenalkohol angestellten Versuche konnte es nicht entschieden werden, ob der Aether

$$C_6H_5\,CHO\,COOC_2H_5\\|\\CH_2O\,COOC_2H_5$$ oder das Carbonat $$C_6H_5\,CH\,O\\|\\CH_2O>CO$$

vorlag.

Darstellung von Isohydrobenzoincarbonat aus Isohydrobenzoin.

Isohydrobenzoin, aus Benzaldehyd nach der Vorschrift von Claus[1]) erhalten, wurde in absolut-ätherischer Lösung mit vier-procentigem Natriumamalgam längere Zeit in der Wärme behandelt. Es scheidet sich eine weisse pulverige Masse aus, die zwar nicht näher untersucht wurde, von der man aber wohl mit Sicherheit annehmen kann, dass sie die Natriumverbindung des Isohydrobenzoins ist.

Dann wurde die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäther zugesetzt und das Ganze längere Zeit hindurch im Sieden erhalten.

Die weisse Masse verschwindet und die Flüssigkeit wird durch ausgeschiedenes Chlornatrium und durch Unreinlichkeiten, die dem Amalgam entstammen, grau und trübe.

Nach längerem Kochen wird das Chlornatrium durch Filtriren von der ätherischen Lösung getrennt und diese zur Trockne eingedunstet.

Der aus unverändertem Amalgam und Chlornatrium bestehende Rückstand der Filtration wird mit Wasser übergossen,

[1]) Annal. Chem. Pharm. **137**. 92.

das Quecksilber entfernt und die in Wasser unlöslichen Antheile mit dem aus der ätherischen Lösung gebliebenen Rückstande vereinigt, aus absolutem Alkokol umkrystallisirt.

Die ersten Krystallisationen liefern reines Isohydrobenzoincarbonat, den letzten ist etwas unverändertes Isohydrobenzoin beigemengt.

Der eben beschriebene Versuch wurde in gleicher Weise mit Isohydrobenzoin angestellt, das nach Zincke's [1]) Vorschrift aus Stilbenbromid dargestellt worden war, bei einem dritten analogen Versuche wurde Benzol an Stelle von absolutem Aether als Lösungsmittel verwendet.

In beiden Fällen war das Resultat dasselbe, man erhielt das Isohydrobenzoincarbonat vom Schmelzpunkt 110°.

Ich lasse die Resultate der Analyse der auf beide Arten erhaltenen Substanz hier folgen.

1) $C_{15} H_{12} O_3$ in äther. Lösung dargestellt.
0,1871 gr. Substanz gaben 0,5123 gr. CO_2 und 0,0859 gr. H_2O.
2) $C_{15} H_{12} O_3$ in Benzol-Lösung dargestellt.
0,1897 gr. Substanz gaben 0,5207 gr. CO_2 und 0,0921 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{15} H_{12} O_3$	Gefunden 1.	2.
C = 75%	74,67%	74,85%
H = 5%	5,10%	5,39%.

Um den Aether

$$C_6 H_5 CHO COOC_2 H_5$$
$$|$$
$$C_6 H_5 CHO COOC_2 H_5$$

der als Zwischenproduct der Reaction angenommen werden muss, zu erhalten, wurde auf die vorher beschriebene Art Isohydrobenzoinnatrium dargestellt, nach dem Erkalten die nöthige Menge Aethylchlorocarbonat zugesetzt und das Ganze längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wurde vom ausgeschiedenen Chlornatrium und vom Amalgam abfiltrirt und der Aether der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die zurückbleibende Krystallmasse war von einem Oel durchsetzt, das noch stark nach Chlorkohlensäureäther roch und das durch Abgiessen von den Krystallen getrennt wurde. Bei längerem Stehen dieses Oeles verschwand der stechende Geruch des Aethylchlorocarbonats und kleine Mengen von Krystallen schieden sich aus.

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. **182**, 262, **198**, 154.

Die grössere Menge der Krystalle, sowie das Oel, nebst den darin befindlichen festen Antheilen, wurde mit kaltem Alkohol übergossen, filtrirt und das Filtrat im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen.

Die in beiden Fällen auf den Filtern zurückgebliebenen Krystallmassen zeigten den gemeinsamen Schmelzpunkt 109 bis 110° und eine Analyse ergab das Vorhandensein von Isohydrobenzoincarbonat.

0,2326 gr. Substanz gaben 0,6415 gr. CO_2 und 0,1088 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$	Gefunden
C = 75%	75,21%
H = 5%	5,19%

Auch aus den alkoholischen Lösungen schied sich das Carbonat aus, neben der geringen Menge des schon erwähnten Oeles.

Ob dieses vielleicht dem gesuchten Dikohlensäureäther des Isohydrobenzoins entspricht, konnte nicht entschieden werden, da die Menge desselben, im Verhältniss zum angewandten Isohydrobenzoin, sehr gering war und zur Darstellung einer grösseren Quantität das vorhandene Material nicht ausreichte.

Falls aber das Zwischenproduct auch wirklich entsteht, so ist es doch höchst unbeständig und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Isohydrobenzoincarbonat über.

Bei der Darstellung des Isohydrobenzoinnatriums, sowohl in ätherischer als auch in Benzollösung, hatte ich die Beobachtung gemacht, dass zwischen und auf den einzelnen Theilchen des Amalgams sich eine weisse Masse absetzte, welche beim Zerstören des unverändert gebliebenen Amalgams durch Wasser in diesem sich nicht löste, und beim nachherigen Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen grossen Prismen sich abschied, die bei 145° schmolzen.

Ich vermuthete in der Substanz ein Product, das durch Wasserstoffzufuhr aus Isohydrobenzoin entstanden sei und stellte eine grössere Menge davon in der Weise dar, dass ich Isohydrobenzoin in absolut-ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelte. Wenn dieses so ziemlich von der weissen Masse durchsetzt war, wurde der darüber befindliche Aether, mit der in ihm suspendirten Natriumverbindung des Isohydrobenzoins, abgegossen und mit einer neuen Quantität Amalgam behandelt. Diese Procedur wurde so lange wiederholt, bis

man annehmen konnte, dass kein unverändertes Isohydrobenzoin mehr vorhanden sei.

Die Gesammtmenge des Amalgams wurde durch Stehenlassen mit kaltem Wasser zersetzt, die in demselben unlöslichen Krystallmassen gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die erste Krystallisation lieferte die grossen prismatischen Krystalle vom Schmelzpunkt 145°. Als diese nochmals umkrystallisirt wurden, entstanden zwar dieselben Krystallformen, aber der Schmelzpunkt lag bei 124 bis 125° und es wollte, trotz mehrfach wiederholten Krystallisirens, nicht gelingen, die bei 145° schmelzende Verbindung wieder zu erhalten.

Die Analysen der bei 124—125° schmelzenden Substanz führten zu folgenden Zahlen:

1) 0,1650 gr Substanz gaben 0,4660 gr CO_2 und 0,0996 gr H_2O
2) 0,1514 gr Substanz gaben 0,4322 gr CO_2 und 0,0937 gr H_2O

	1.	2.
Gefunden	C = 77,02%	77,85%
	H = 6,70%	6,87%

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{14}H_{14}O_2$; die Substanz konnte also ein dritter Stilbenalkohol sein, oder es müsste unverändertes Isohydrobenzoin sein, dessen Schmelzpunkt durch fremde Beimischungen geändert wäre. Gegen diese Annahme ist allerdings geltend zu machen, dass die Substanz in Formen krystallisirt, wie sie bei Isohydrobenzoin nicht vorkommen.

Durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid wurde der Benzoesäureäther dieser Verbindung darzustellen versucht.

Es bildete sich dabei viel Hydrobenzoindibenzoat vom Schmelzpunkt 247°, das beim Behandeln mit heissem Alkohol nicht in Lösung ging. Aus dem Filtrat schieden sich beim Eindunsten Krystallnadeln aus, die bei 235—236° schmolzen. Dieselben waren wahrscheinlich der Hauptsache nach auch Hydrobenzoindibenzoat, doch war deren Menge zu gering, um durch Verseifen sicher constatiren zu können, welcher der Stilbenalkohole dem Aether zu Grunde lag.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde der Essigäther dargestellt, derselbe schmilzt bei 105—106°, ist also identisch mit der einen Modification der beiden, von Forst und Zincke [1]) dargestellten Isohydrobenzoindiacetate.

1) Annal. Chem. Pharm. **182.** 282.

Es war also leider nicht möglich zu entscheiden ob unverändertes Isohydrobenzoin oder ein dritter Stilbenalkohol vorlag. Es ist nämlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein solcher dritter Alkohol bei Darstellung seiner Aether in eine der beiden bekannten Modificationen übergeht und dass dann die Aether dieses betreffenden Alkohols entstehen. Ein derartiges Uebergehen der einen Modification in die andere ist bei den beiden Stilbenalkoholen von Zincke zu wiederholten Malen beobachtet worden.

Darstellung von Hydrobenzoincarbonat aus Hydrobenzoin.

Während sich Isohydrobenzoin in absolut-ätherischer Lösung durch Natriumamalgam leicht in die Natriumverbindung überführen lässt, aus der dann das Carbonat in der angegebenen Weise durch Umsetzung mit Chlorkohlensäureäther entsteht, wollte die Darstellung der entsprechenden Verbindung des Hydrobenzoins nicht so leicht gelingen. Darauf beruht wohl auch der Umstand, dass bei allen Versuchen, die ich mit Benzaldehyd, Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther anstellte, nur Isohydrobenzoincarbonat entstand und nie die analoge Hydrobenzoinverbindung, während sonst aus Benzaldehyd gleichzeitig neben Iso- auch Hydrobenzoin entsteht.

Ich habe eine grosse Reihe von Versuchen angestellt die zum Hydrobenzoincarbonat, vom Hydrobenzoin ausgehend, führen sollten.

Jedesmal entstand nur wenig Carbonat, dessen Vorhandensein sich durch das Verhalten zu alkoholischem Kali zu erkennen gab; dasselbe konnte aber wegen des ähnlichen Verhaltens zu den angewandten Lösungsmitteln nicht vom unveränderten Hydrobenzoin getrennt werden.

Die erste nennenswerthe Menge von Hydrobenzoincarbonat erhielt ich, als ich Hydrobenzoin einige Zeit mit Natriumalkoholat erhitzte, dann nach dem möglichst vollkommenen Abdunsten des Alkohols die dickflüssige Masse in Aether suspendirte und nach dem Hinzufügen der äquivalenten Menge von Aethylchlorocarbonat das Ganze einige Zeit am Rückflusskühler kochte.

Nach der Trennung vom gebildeten Chlornatrium scheiden sich anfangs Krystallisationen von unverändertem Hydrobenzoin aus, zuletzt bleibt eine ölige Masse zurück, aus der sich bei längerem Stehen feine Nadeln absetzen. Zu einer Reinigung behufs Analysirung war deren Menge allerdings zu gering, doch wurde durch Verseifen mit alkoholischem Kali constatirt, dass der Kohlensäureäther des Hydrobenzoins vorlag.

Die beste Ausbeute an Hydrobenzoincarbonat erhielt ich, als ich das Hydrobenzoin in Benzollösung andauernd mit Amalgam behandelte und die entstandene Natriumverbindung mit Chlorkohlensäureäther sich umsetzen liess.

Das ausgeschiedene Chlornatrium wurde durch Wasser fortgenommen, das Benzol abgehoben und verdunstet.

Der Rückstand lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol zuerst unverändertes Hydrobenzoin, dann schieden sich lange Nadeln aus, die nach öfters wiederholtem Umkrystallisiren bei 126° schmolzen.

Später scheidet sich auch hier ein braunes Oel aus, das noch von Krystallen durchsetzt ist.

Die bei 126° schmelzende Verbindung giebt, mit alkoholischem Kali gekocht, einen Niederschlag von Kaliumcarbonat. Aus dem Filtrat desselben erhält man nach der früher beim Verseifen des Isohydrobenzoincarbonats angegebenen Art und Weise Hydrobenzoin.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1195 gr Substanz gaben 0,3289 gr CO_2 und 0,0573 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$	Gefunden
C=75 %	75,06 %
H= 5 %	5,32 %

Das Hydrobenzoincarbonat ist in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in farblosen, lang-spiessigen Nadeln aus. Die Krystalle schmelzen, wie schon erwähnt, glatt bei 126°.

Ueber den aus Styrolenalkohol durch Aethylchlorocarbonat entstehenden Aether.

Aus der Reihe der zweiwerthigen Alkohole, die den Benzolderivaten angehören, wurde noch Styrolenalkohol auf seine

Fähigkeit, in den Kohlensäureäther übergeführt zu werden, untersucht.

Styrolenalkohol, den ich der Güte des Herrn Prof. Zincke verdankte, wurde zur Befreiung von den letzten Spuren anhängenden Wassers destillirt, dann in Benzol gelöst und in dieses unter Erwärmen Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen.

Die ersten Mengen desselben wurden alsbald aufgebraucht, später scheidet sich auch hier eine weisse Masse aus, die wohl der Natriumverbindung des Styrolenalkohols entsprechen dürfte.

Nach längerem Kochen wird dann Aethylchlorocarbonat zugesetzt, die weisse Masse verschwindet, Chlornatrium scheidet sich aus und wird nach genügend langer Einwirkung durch Filtriren von dem in Benzol gelösten Product getrennt.

Das Benzol wird abgedunstet, das zurückbleibende Oel mit Wasser behandelt, um etwa unverändert gebliebenen Styrolenalkohol fortzunehmen, das in Wasser Unlösliche wird von diesem getrennt und bei 100° im Vacuum durch hindurchstreichenden Wasserstoff getrocknet.

Darauf wird das ölige Product bei einem Druck von 80 bis 110 mm destillirt, wobei der Siedepunkt um 230 bis 240° schwankte.

Die Substanz gab beim Kochen mit alkoholischem Kali einen Niederschlag von Kaliumcarbonat, wodurch die Existenz eines Kohlensäureäthers dargethan war.

Die Analysen, des aus zweiverschiedenen Darstellungen erhaltenen Oeles, führten zu den folgenden Zahlen:

1) 0,3169 gr Substanz gaben 0,7871 gr CO_2 und 0,2123 gr H_2O.
2) 0,3177 gr Substanz gaben 0,7513 gr CO_2 und 0,1876 gr H_2O.

	1.	2.
Gefunden C =	67,73 %	64,49 %
H =	7,44 %	6,54 %

Wenn die Reaction des Styrolennatriums mit Chlorkohlensäureäther in gleicher Weise verläuft wie bei den Stilbenalkoholaten, so muss zuerst Styrolendikohlensäurediäthyläther entstehen. Aus diesem können durch Spaltung Styrolencarbonat oder Styrolenäther hervorgehen.

Die procentischen Zusammensetzungen der in Frage kommenden Körper sind folgende:

	C	H
$C_6H_5CH\begin{matrix}OCOOC_2H_5\\ \vert\\ CH_2OCOOC_2H_5\end{matrix}$ =	59,57%	6,38%
$C_6H_5CH\begin{matrix}CHO\\ \vert\\ CH_2O\end{matrix}>CO$ =	65,85%	4,87%
$C_6H_5CH\begin{matrix}OC_2H_5\\ \vert\\ CH_2OC_2H_5\end{matrix}$ =	74,22%	9,27%
$C_6H_5CH\begin{matrix}OH\\ \vert\\ CH_2OC_2H_5\end{matrix}$ =	72,29%	8,43%

Die aus den Analysen erhaltenen Zahlen deuten darauf hin, dass ein Gemenge von Aethern vorlag, vielleicht bestehend aus $C_6H_5CH\begin{matrix}OH\\ \vert\\ CH_2OC_2H_5\end{matrix}$ oder $C_6H_5CH\begin{matrix}OC_2H_5\\ \vert\\ CH_2OC_2H_5\end{matrix}$ und $C_6H_5CH\begin{matrix}OCOOC_2H_5\\ \vert\\ CH_2OCOOC_2H_5\end{matrix}$.

Es wurde eine Reinigung der Substanz durch Destillation mit Wasserdampf versucht. Dabei ging nur wenig Oel über; dasselbe gab nach dem Extrahiren durch Aether und Verdunsten desselben, mit alkoholischem Kali den mehrfach erwähnten Niederschlag, so dass der Kohlensäureäther in geringem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein scheint. Die Hauptmenge des Oeles blieb aber zurück, wurde durch Aether aufgenommen und dann wieder in der vorher angegebenen Weise getrocknet.

Eine Analyse dieses Oeles lieferte die folgenden Daten:

0,1538 gr. Substanz gaben 03526 gr. CO_2 und 0,0854 gr. H_2O.

Gefunden $C = 62,52\%$ $H = 6,16\%$.

Diese Zahlen deuten also auch auf ein Gemenge von Aethern hin. Leider konnte aus Mangel an Material der Versuch nicht in grösserem Maassstabe ausgeführt werden, um dann aus dem Gemenge der Aether ein chemisches Individuum zu isoliren.

Ich kann daher nicht darüber entscheiden, ob der Styrolenalkohol, wie die Stilbenalkohole, durch Aethylchlorocarbonat in einen einfachen Kohlensäureäther, oder wie der gleich zu besprechende Aethylenalkohol, in einen Dikohlensäurediäthyläther umgewandelt wird.

Ueber den aus Aethylenalkohol durch Chlorkohlensäureaether entstehenden Aether.

Es war von Interesse, zu erfahren, wie sich ein zweiwerthiger Alkohol der Methanreihe in seiner Natriumverbindung gegen Aethylchlorocarbonat verhalten würde.

Zu diesem Zwecke wurde die Dinatriumverbindung des Aethylenalkohols dargestellt und mit einer ätherischen Lösung des Chlorkohlensäureäthers längere Zeit gekocht.

Das Product der Reaction war durch ausgeschiedenes Chlornatrium so breiförmig, dass ein Filtriren nicht möglich war. Es wurde daher Wasser zugesetzt, der Aether von diesem abgehoben, getrocknet und dann abdestillirt.

Der ölige Rückstand wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei als erste Fraction bis 130° unverändertes Aethylchlorocarbonat und etwa entstandenes Aethylcarbonat aufgefangen wurden.

Der höher siedende Antheil wurde wiederholt fractionirt und es gelang, zwei Fractionen, die zwischen 225—227° und 237° bis 240° übergingen, zu isoliren.

Beide Fractionen stellen leicht bewegliche, farblose Flüssigkeiten dar, die angenehm ätherisch riechen, mit Alkohol und Aether sich leicht mischen, in Wasser aber unlöslich sind. Mit alkoholischem Kali behandelt geben Beide einen Niederschlag von Kaliumcarbonat.

Eine Analyse der zwischen 225—227° siedenden Fraction lieferte die Zahlen:

0,1515 gr. Substanz gaben 0,2549 gr. CO_2 und 0,0912 gr. H_2O.

Gefunden	C = 45,88%		
	H = 6,68%		
Berechnet sind für		C	H
$C_2H_4\begin{matrix}-OCOOC_2H_5\\-OCOOC_2H_5\end{matrix}$	=	46,60%	6,79%
$C_2H_4\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CO$		40,90%	4,55%.

Die Substanz entspricht also dem Aethylendikohlensäurediäthyläther und glaubte ich den Grund für das Finden zu geringer Zahlen für Kohlenstoff darin suchen zu müssen, dass bei dem öfteren Destilliren des Oeles eine theilweise Spaltung eingetreten und dadurch etwas des eigentlichen Carbonats beigemengt sei.

Um eine eventuelle vollständige Ueberführung in diesen Aether zu erreichen, wurden beide Fractionen zusammen längere Zeit gekocht.

Bei der dann vorgenommenen Destillation ging das Thermometer bis 170° langsam in die Höhe, dann trat Zersetzung ein und die Temperatur stieg rasch bis 265°.

Die zuerst aufgefangene Oelmenge gab bei nochmaligem Destilliren ein zwischen 125—130° siedendes Product, dann ging die Temperatur unter Zersetzung wieder auf 265°.

Beide Fractionen geben beim Verseifen mit alkoholischem Kali einen Niederschlag von Kaliumcarbonat.

Das zwischen 125—130° siedende Oel schien Kohlensäurediäthyläther zu sein; die Analyse bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme.

0,0758 gr. Substanz gaben 0,1410 gr. CO_2 und 0,0606 gr. H_2O.

Berechnet für $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	Gefunden
C = 50,84%	50,73 %
H = 8,47%	8,88 %

Ob die zweite Fraction dem Carbonat $C_2H_4\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CO$ entspricht, konnte nicht entschieden werden.

Interessant ist es aber, dass der Aethylendikohlensäureäther Kohlensäurediäthyläther abspaltet, denn wir werden später sehen, dass die analog constituirten Phenoläther eine anderweitige Spaltung erleiden.

Der Versuch einer Synthese des Aethylencarbonats aus Aethylenbromid und Silbercarbonat, durch anhaltendes Erwärmen auf 50 bis 60°, blieb ohne Erfolg. Das Aethylenbromid wurde unverändert zurückerhalten.

III.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumverbindungen zweiwerthiger Phenole.

Während über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole früher nur wenige Untersuchungen angestellt worden sind, haben die entsprechenden Verbindungen der ein- und zweiwerthigen Phenole mehrfach Bearbeiter gefunden.

Zuerst untersuchte Fatianoff[1]) das Verhalten von Chlorkohlensäureäther zu Phenolnatrium, während Kempf[2]) Phosgen auf Phenol wirken liess.

Die Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf Natriumverbindungen ein- und mehrwerthiger Phenole studirte Bender[3]), die von Chlorkohlenoxyd auf Resorcin wurde von Birnbaum und Lurie[4]) untersucht.

Ich habe nun im Anschluss an die genannten Untersuchungen die Versuche der erwähnten Chemiker wiederholt und theilweise erweitert; namentlich kam es mir darauf an, die Spaltungen der entstehenden Aether in höherer Temperatur genauer zu verfolgen, als das bisher geschehen ist.

Bender liess bei seinen Versuchen Chlorkohlensäureäther zu den mit gepulvertem Kali gemischten Phenolen tropfenweise zufliessen.

Die Anfangs im Allgemeinen stürmische Reaction wurde bald ruhiger und musste durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden.

Ich stellte die Phenolalkalien in der Weise her, dass ich die Phenole in zehnprocentiges Natriumalkoholat eintrug. Zum Theil wurde zu diesem Product die nöthige Menge Aethylchlorocarbonat zugesetzt, zum Theil wurden nach dem völligen Abdunsten des Alkohols die trocknen Phenolate mit einer ätherischen Lösung von Chlorkohlensäureäther zusammengebracht.

Versuch mit Brenzcatechin.

Bender erhielt aus Brenzcatechin ein Oel, das bei der Destillation unzersetzt überging und in der Vorlage zu einem weissen Körper erstarrte, der aus Alkohol in langen, bei 118° schmelzenden, Nadeln krystallisirte.

Diese Angaben habe ich vollständig bestätigt gefunden.

Brenzcatechin wurde in zehn-procentigem Natriumalkoholat gelöst, die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäther zugesetzt und längere Zeit gekocht.

---

1. Zeitschrift f. Chem. **1864.** 77.
2. Berl. Ber. **XI.** 632.
3. Daselbst **XIII.** 696.
4. Daselbst **XIV.** 1753.

Das ausgeschiedene Chlornatrium wurde durch Filtration von der alkoholischen Lösung getrennt, der Alkohol abdestillirt, das zurückgebliebene Oel zur Entfernung der letzten Antheile von Salzen mit Wasser gewaschen, von diesem durch Ausziehen mit Aether gesondert und letzterer nach dem Trocknen über Chlorcalcium abdestillirt.

Das erhaltene Oel, das bei einem Druck von 140 — 160 mm. destillirt wurde, ging zwischen 190 — 195° über; beim Abkühlen erstarrte das Destillat zu einer krystallinischen Masse.

Schon bei niederer Temperatur war ein geringer Verlauf übergegangen, der sich als Kohlensäurediäthyläther erwies.

Derselbe war jedenfalls durch Reaction von überschüssigem Aethylchlorcarbonat mit Alkohol entstanden.

Das festgewordene Product der Destillation siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei 225 — 230° ohne sich zu zersetzen. Aus Alkohol und Brenzol scheidet es sich in schönen vierseitigen Prismen ab, die bei 118° schmelzen.

Die Analysen führten zu den Daten:

1) 0,2477 gr Substanz gaben 0,5517 gr CO_2 und 0,0665 gr H_2O.
2) 0,1685 gr Substanz gaben 0,3779 gr CO_2 und 0,0460 gr H_2O.

Berechnet für $C_4H_6\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CO$	Gefunden	
	1.	2.
C = 61,76%	60,74%	61,16%
H = 2,94%	2,98%	3,03%

Eine Destillation des Brenzcatechincarbonats durch ein erhitztes Rohr, die in der Erwartung vorgenommen wurde, dass durch Austritt von Kohlendioxyd sich Phenylenoxyd C_6H_4O bilden würde, verlief resultatlos; es trat völlige Verkohlung ein.

Brenzcatechinnatrium liefert also durch Zusammenwirken mit Chlorkohlensäureäther direct ein Carbonat, während aus Resorcin, Hydrochinon und Orcin, wie wir später sehen werden, Dikohlensäureäther hervorgehen.

Die analoge Verbindung bildet sich jedenfalls auch aus dem Brenzcatechin, spaltet sich aber schon im Verlaufe der Reaction, so dass der Kohlensäureäther entsteht, während die nachher zu besprechenden Dikohlensäureäther der übrigen Dioxybenzole beständig sind und als Producte der erst durch anhaltendes Kochen herbeigeführten Spaltung Mono- und Diäthyläther erhalten werden.

Ob das abweichende Verhalten des Brenzcatechins durch die Orthostellung der Hydroxylgruppen bedingt ist, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Es wäre aber interessant, zu untersuchen, ob andere Dikohlensäureäther, die sich von zweiwerthigen Alkoholen und Phenolen der Orthoreihe ableiten, einer gleich leichten Spaltung unterliegen und ob dabei aus ihnen ebenfalls Carbonate sich bilden.

Versuche mit Resorcin.

Aus Resorcin erhielt Bender ein schweres Oel, das zwischen weiten Temperaturgrenzen überging. Als Product der fractionirten Destillation wurde ein Gemenge der Mono- und Diäthyläther des Resorcins erhalten. Es wurde nachgewiesen, dass schon während der Reaction die ganze Kohlensäure des Aethylchlorocarbonats entwich.

Meine Versuche ergaben ein zum Theil von diesen Angaben ganz abweichendes Resultat.

Zu dem in zehn-procentigem Natriumalkoholat gelösten Resorcin wurde die nöthige Menge Chlorkohlensäureäther zugesetzt und das Ganze einige Zeit am Rückflusskühler gekocht.

Die Masse wurde noch heiss filtrirt, das Chlornatrium mit heissem Alkohol ausgewaschen und das Filtrat eingedampft.

Das zurückgebliebene Oel wurde mit Wasser gewaschen, um die letzten Spuren von Salzen fortzunehmen, durch Aether wieder aufgenommen und dieser nach dem Trocknen über Chlorcalcium abdestillirt.

Der ölige Rückstand wurde im luftverdünnten Raume destillirt.

Bei einem Druck von ungefähr 360 mm siedete das Oel bei 270—275°, bei einer zweiten Destillation, die unter 200 220 mm Druck vorgenommen wurde, ging das Oel bei 258 bis 260° über. Eine Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck ergab den Siedepunkt 298—302°.

Zu einem zweiten Versuch stellte ich Resorcinnatrium in der Weise dar, dass ich das in Aether gelöste Resorcin andauernd mit Natriumamalgam behandelte.

Nach genügend langer Einwirkung wurde Aethylchlorocarbonat zugesetzt und längere Zeit gekocht.

Es wurde nach dem Abfiltriren des enstandenen Chlornatriums und nach dem Abdunsten des Aethers aus dem Filtrat ein Oel erhalten, das in allen seinen Eigenschaften mit dem soeben beschriebenen übereinstimmte.

Das durch Destillation gereinigte Oel ist farblos, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird dasselbe unter Ausscheidung von Kaliumcarbonat zu Resorcin verseift.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

1) 0,3000 gr Substanz, im Glasfläschen verbrannt, gaben 0,6346 gr. CO_2 und 0,1588 gr. H_2O.

2) 0,3012 gr. Substanz, im Schiffchen verbrannt, gaben 0,6350 gr. CO_2 und 0,1578 gr. H_2O.

3) 0,2881 gr. Substanz, in derselben Weise verbrannt, gaben 0,6167 gr. CO_2 und 0,1511 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4{-}OCOOC_2H_5$ $C_6H_4{-}OCOOC_2H_5$	Gefunden		
	1.	2.	3.
C = 56,69%	57,69%	57,49%	58,37%
H = 5,51%	5,88%	5,82%	5,82%

Die zu hoch gefundenen Zahlen für Kohlenstoff liessen es als möglich erscheinen, dass dem Resorcindikohlensäurediäthyläther etwas unverändert gebliebenes Resorcin beigemengt sei.

Um dieses zu entfernen, wurde das erhaltene Oel mit kaltem wässerigen Alkali geschüttelt. Dabei trat aber eine theilweise Verseifung ein.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, dieser getrocknet und nach dem Abdünsten desselben der Rückstand destillirt.

Dabei stieg das Thermometer langsam von 290—300°, ohne an einem Punkt der Scala länger zu verweilen.

Das auf die angegebene Weise behandelte Product wurde analysirt und dabei folgendes Resultat erhalten:

0,2845 gr. Substanz gaben 0,6341 gr. CO_2 und 0,1312 gr. H_2O.

Beechnet für $C_6Hr_4{-}OCOOC_2H_5$ $C_6Hr_4{-}OCOOC_2H_5$	Gefunden
C = 56,69%	60,78%
H = 5,51%	5,12%

Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei dem öfters vorgenommenen Destilliren eine Spaltung des Resorcindikohlensäureäthers stattgefunden habe, und dass die

Producte der Spaltung die Abweichung der gefundenen Zahlen von den theoretisch berechneten herbeiführten.

Daher wurde das Oel in einem Kölbchen mit angeblasenem Kühlrohr mehrere Tage erhitzt und dabei das Entweichen von Kohlendioxyd beobachtet.

Nach genügend langem Kochen wird das dunkel gefärbte Oel destillirt. Die Hauptmenge desselben siedet zwischen 240—250°, dann tritt Zersetzung ein und die Temperatur steigt schnell bis 340°. Die hoch siedendenden Antheile wurden fest.

Das zwischen 240—250° siedende Oel gab beim Fractioniren ein Product vom Siedepunkt 230—235°.

Dieses sowohl, als auch die vorerwähnten festen Antheile gaben beim Behandeln mit alkoholischem Kali keinen Niederschlag, wodurch dargethan ist, dass Derivate der Kohlensäure nicht mehr vorhanden sind.

Die Analysen des Oeles vom Siedepunkt 230—235° lieferten die Zahlen:

1) 0,2834 gr. Substanz gaben 0,7063 gr. CO_2 und 0,2084 gr. H_2O.
2) 0,1346 gr. Substanz gaben 0,3290 gr. CO_2 und 0,0935 gr. H_2O.

	1.	2.
Gefunden	C = 67,97%	66,66%
	H = 8,17%	7,72%
Berechnet ist für	C	H
$C_6H_4 \begin{matrix} -O\,C_2H_5 \\ -O\,C_2H_5 \end{matrix}$	72,28%	8,43%
$C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ -O\,C_2H_5 \end{matrix}$	69,56%	7,24%

Es scheint demnach ein Gemenge der Aethyläther des Resorcins vorzuliegen.

Als ich später den Versuch der Spaltung des Resorcindikohlensäureäthers wiederholte, erhielt ich ein Oel vom Siedepunkt 235—240°, das der Hauptsache nach aus Monoäthylresorcin bestand.

0,3706 gr. Substanz gaben 0,9284 gr. CO_2 und 0,2555 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix}$	Gefunden
C = 69,56%	68,32%
H = 7,24%	7,66%

Es wird aus diesem Verhalten des Resorcindikohlensäureäthers nun auch erklärlich, warum Bender bei seinen Untersuchungen die Aethyläther des Resorcins erhielt und nicht den Dikohlensäureäther.

Bei der hohen Temperatur, die beim Zusammenkommen von Chlorkohlensäureäther mit festem Phenolkali sicherlich eintritt, mag ein Theil des Kohlendioxyds entweichen. Jedenfalls ist aber bei Bender's Versuchen, durch fractionirte Destillation ein reines Product zu erhalten, die Spaltung ganz zu Ende gegangen und er konnte deshalb den Resorcindikohlensäureäther nicht finden.

Versuche mit Hydrochinon.

Hydrochinon wurde in der gleichen Weise, wie dies in den vorherbeschriebenen Versuchen angegeben ist, mit Natriumalkoholat und Chlorkohlensäureäther behandelt.

Nach dem Abfiltriren vom enstandenen Chlornatrium scheiden sich beim Abkühlen der heissen alkoholischen Lösung schöne Nadeln ab, die von der Flüssigkeit getrennt werden.

Die Lauge selbst wurde eingedampft, der ölige Rückstand mit Wasser gewaschen, von Letzterem durch Behandeln mit Aether getrennt und dieser, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, abdestillirt.

Es bleiben dann Krystalle zurück, die mit den zuerst erhaltenen identisch sind.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ergibt sich der Schmelzpunkt des Productes als bei 100° liegend.

Die Krystalle lösen sich in heissem Alkohol leicht auf, fallen aber beim Erkalten der Lösung fast vollständig aus dieser aus.

Die Substanz siedet unter gewöhnlichem Druck bei 310°, ohne sich zu zersetzen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Product unter Abscheidung von Kaliumcarbonat zerlegt. Das angesäuerte Filtrat entwickelt beim Erwärmen mit Eisenchlorid den Geruch nach Chinon.

Diese Eigenschaften stimmen mit den von Bender angegebenen fast vollständig überein.

Aus den Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,2016 gr. Substanz gaben 0,4150 gr. CO_2 und 0,0990 gr. H_2O.
2) 0,2312 gr. Substanz gaben 0,4826 gr. CO_2 und 0,1225 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}O\,COO\,C_2H_5\\O\,COO\,C_2H_5\end{matrix}$	Gefunden 1.	2.
C = 56,69%	56,14%	56,92%
H = 5,51%	5,45%	5,88%

In der Absicht, eine Spaltung dieses Hydrochinondikohlensäureäthers zu erzielen, destillirte ich denselben durch ein erhitztes Verbrennungsrohr.

Als Product der Destillation trat neben Kohlendioxyd und einem brennbarem Gase (wahrscheinlich Aethylen) Hydrochinon auf, dem grüne glänzende Kryställchen beigemengt waren, die dem Aussehen nach Chinhydron zu sein schienen.

Der Hydrochinon dikohlensäureäther wurde auch noch in der Weise erhalten, dass trocknes Hydrochinonnatrium in Aether suspendirt und zu diesem dann die nöthige Menge Aethylchlorocarbonat zugesetzt wurde.

Nach beendigter Reaction wurde der Aether abdestillirt, das Chlornatrium durch Wasser fortgenommen, und das in Wasser Unlösliche aus Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle sind mit den zuvor beschriebenen identisch.

Um die beim Resorcindikohlensäureäther in höherer Temperatur eingetretene Spaltung auch bei der entsprechenden Hydrochinonverbindung zu verfolgen, wurde diese mehrere Stunden lang im Sieden erhalten.

Dabei ging Kohlendioxyd fort und kohlige Producte setzten sich im Kölbchen ab.

Nach genügend langem Kochen wurde die Masse destillirt; dabei ging zwischen 245 — 250° ein Oel über, das in der Kälte fest wurde.

Die Substanz sollte aus Alkohol umkrystallisirt werden, schied sich aber aus diesem nicht wieder aus. Der Alkohol wurde daher möglichst abgedunstet, dann durch Erwärmen im Luftbad auf 100° völlig verjagt und die Substanz alsdann analysirt:

0,3550 gr. Substanz gaben 0,8727 gr. CO_2 und 0,2312 H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-OC_2H_5\end{matrix}$	Gefunden
C = 69,56%	67,04%
H = 7,24%	7,24%

Das Oel giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali noch kleine Mengen von Kaliumcarbonat und mag das Vorhandensein geringer Quantitäten des Hydrochinondikohlensäureäthers auch Veranlassung gewesen sein, dass die für Kohlenstoff aus der Analyse erhaltene Zahl zu gering ausfiel.

Versuche mit Orcin.

Bender gibt über das aus Orcin, Kali und Chlorkohlensäureäther entstehende Product das Folgende an:

Aus Orcin und Chlorkohlensäureäther entsteht ein steifes Oel, das nach der Destillation in der Kälte einen festen Körper ausfallen liess. Derselbe ist in Alkohol schwer löslich und fällt in gelben Nadeln aus, die bei 195° schmelzen, wobei sie sich zersetzen.

Bender schreibt dem Körper die Formel

$$CH_3\,C_6\,H_3\!<\!\overset{O}{O}\!>\!C\!<\!\overset{O}{O}\!>\!C_6\,H_3\,CH_3$$

zu und denkt ihn sich in folgender Weise entstanden:

$$2\,CH_3\,C_6\,H_3\begin{matrix}-\,OCOOC_2\,H_5\\-\,OCOOC_2\,H_5\end{matrix}=CO_2+2CO\!<\!\begin{matrix}OC_2\,H^5\\OC_2\,H_5\end{matrix}$$

$$+\,CH_3\,C_6\,H_3\!<\!\overset{O}{O}\!>\!C\!<\!\overset{O}{O}\!>\!C_6\,H_3\,CH_3.$$

Aus den in vorwiegender Menge entstandenen flüssigen Producten konnte er ein chemisches Individuum nicht isoliren.

Meine Versuche haben ein von dem Bender'schen ganz abweichendes Resultat ergeben.

Orcinnatrium wurde in Aether suspendirt, zu diesem die erforderliche Menge Aethylchlorocarbonat zugesetzt und das Ganze längere Zeit im Sieden erhalten. Das ausgeschiedene Chlornatrium wird durch Wasser fortgenommen, die ätherische Flüssigkeit vom Wasser abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet, und darauf der Aether abdestillirt.

Das rohe Oel sollte durch Destillation im Vacuum gereinigt werden. In Folge von nicht völlig entfernten anorganischen Beimengungen wallte und stiess dasselbe aber derartig, dass die Destillation nur möglich wurde, als mit Hülfe der Wasserluftpumpe ein feiner Luftstrom durch das siedende Oel hindurchgezogen wurde.

Eine Destillation des so erhaltenen Oels ergab den Siedepunkt 310—312° bei gewöhnlichem Barometerstand. Eine Analyse des nur einmal destillirten Oeles ergab die Zahlen:

1) 0,3258 gr. Substanz gaben 0,6858 gr. CO_2 und 0,1732 gr. H_2O.

Die zwischen 310—312° siedende Fraction lieferte bei der Analyse die Zahlen:

2) 0,3311 gr. Substanz gaben 0,7047 gr. CO_2 und 0,1808 gr. H_2O.

Berechnet für $CH_3\,C_6\,H_3\begin{matrix}-\,OCOOC_2\,H_5\\-\,OCOOC_2\,H_5\end{matrix}$	Gefunden 1.	2.
C = 58,20%	57,40%	58,04%
H = 5,97%	5,91%	6,06%

Durch anhaltendes Kochen in der mehrfach angegebenen Weise wurde eine Spaltung des Orcindikohlensäurediäthyläthers herbeizuführen gesucht.

Als Producte der Spaltung wurden 2 Fractionen eines Oeles erhalten, von denen die eine zwischen 260–270°, die andere zwischen 270 bis 275° siedete.

Die Analysen lasse ich hier folgen:

1) Oel vom Siedepunkt 260—270°
   0,2851 gr. Substanz gaben 0,6980 gr. CO_2 und 0,2049 gr. H_2O.
2) Oel vom Siedepunkt 270—275°
   0,2152 gr. Substanz gaben 0,5161 gr. CO_2 und 0,1425 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ OC_2H_5 \end{cases}$	Gefunden	
	1.	2.
C = 71,05%	66,77%	65,50%
H = 7,89%	7,98%	7,35%.

Da auch dieses Oel beim Behandeln mit alkoholischem Kali erkennen liess, dass noch kleine Mengen des Orcindikohlensäureäthers demselben beigemengt waren, so ist es erklärlich, dass die Zahlen für Kohlenstoff bei der Analyse zu niedrig ausfielen.

Um eine Vergleichung vornehmen zu können, zwischen den aus den Analysen ermittelten Werthen und den Zahlen, welche die procentische Zusammensetzung der Producte, die aus dem Orcindikohlensäureäther durch Spaltung hervorgehen könnten, angeben, führe ich dieselben hier an:

Berechnet sind für

	C.	H
$C_6H_3CH_3 \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$	73,33%	8,88%
$C_6H_3CH_3 \begin{cases} O \\ O \end{cases} > CO$	64,00%	4,00%
$C_6H_3CH_3 \begin{cases} O \\ O \\ O \\ O \end{cases} > C <$ $C_6H_3CH_3$	70,31%	4,69%.

Es geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass der von Bender beschriebene Aether, der sich von der Orthokohlensäure ableitet, nicht entstanden ist, denn sonst hätten die Zahlen für Wasserstoff bedeutend niedriger ausfallen müssen.

Das Orcin zeigt vielmehr in seinem durch Aethylchlorocarbonat entstehenden Dikohlensäureäther das gleiche Verhalten wie die entsprechenden Derivate des Resorcins und Hydrochinons, und man wird annehmen dürfen, dass diese

Spaltung für die Dikohlensäureäther der Meta- und Paradioxybenzole typisch ist.

Damit bin ich am Ende meiner Untersuchungen angelangt und ich fasse zum Schluss die Resultate derselben im Folgenden zusammen:

1. Chlorkohlensäureäthyläther ist ein brauchbares Mittel, um aus Natriumverbindungen verschiedener zweiwerthiger Alkohole und Phenole die complexen, von 2 Molecülen Kohlensäure sich ableitenden Aether zu erhalten.

2. Die entstehenden complexen Kohlensäureäther sind von verschiedener Beständigkeit.

Theilweise erleiden dieselben schon während der Reaction eine Spaltung, sodass man sie selbst nicht isoliren kann, theilweise lassen sie sich erst durch anhaltendes Kochen in andere Verbindungen überführen.

3. Natriumamalgam kann zur Bildung von Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole mit Vortheil angewendet werden, wenn diese in Aether oder Benzol löslich sind.

4. Auch von den Aldehyden ausgehend kann man zu diesen Derivaten der Kohlensäure gelangen, indem man die Aldehyde durch den Einfluss von Natriumamalgam, in einem gegen dieses indifferenten Lösungsmittel, in Natriumverbindungen zweiwerthiger Alkohole überführt und auf diese Chlorkohlensäureäther einwirken lässt.

Es dürfte interessant sein, durch weitere Arbeiten zu untersuchen, wie drei- und mehrwerthige Alkohole und Phenole in ihren Natriumverbindungen sich zu Chlorkohlensäureäther verhalten, festzustellen, ob auch aus diesen Verbindungen complexe Kohlensäureäther hervorgehen, und welches Verhalten dieselben in höherer Temperatur zeigen.

Die vorliegende Arbeit wurde gegen Ende des Winter-Semesters 1882 im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe zu Leipzig begonnen und während der drei folgenden Semester im Laboratorium des Herrn Prof. Zincke in Marburg fortgesetzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, für die mir dabei zu Theil gewordene Unterstützung Herrn Prof. Zincke meinen besten Dank auszusprechen.

Druck von Gebr. Gotthelft in Cassel.

Druck von Gebr. Gotthelft in Cassel.